

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle**
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106154 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/62 (2006.01) C07C 69/62 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062463

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

05104321.4	20 mai 2005 (20.05.2005)	EP
0505120	20 mai 2005 (20.05.2005)	FR
60/734,635	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,657	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,636	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,627	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,634	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,658	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,637	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US
60/734,659	8 novembre 2005 (08.11.2005)	US

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises
- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai mentionné à l'article 21.2)a)

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY (Société Anonyme) [BE/BE]; Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Brussels (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : GILBEAU, Patrick [BE/BE]; Chemin de la Fontenelle, 20, B-7090 Braine-le-Comte (BE).

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR MAKING CHLORHYDRINES

(54) Titre : PROCEDE CONTINU DE FABRICATION DE CHLORHYDRINES

(57) Abstract: The invention concerns a continuous method for producing chlorhydrine which consists in reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester or a mixture thereof, with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whereof the composition in stationary state comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon esters and whereof the sum of the contents expressed in mole of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is higher than 1.1 mole % and not more than 30 mole %, the percentage being relative to the organic part of the liquid reaction medium.

WO 2006/106154 A1

(57) Abrégé : Procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

Continuous process for preparing chlorohydrins

The present patent application claims the benefit of patent application FR 05.05120 and of patent application EP 05104321.4, both filed on 20 May 2005, and of provisional US patent applications 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 and 60/734636, all 5 filed on 8 November 2005, the content of all of which is incorporated here by reference.

The present invention relates to a continuous process for preparing a chlorohydrin.

Chlorohydrins are reaction intermediates in the preparation of epoxides. 10 Dichloropropanol, for example, is a reaction intermediate in the preparation of epichlorohydrin and of epoxy resins (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

According to known processes it is possible to obtain dichloropropanol in particular by hypochlorinating allyl chloride, by chlorinating allyl alcohol and by 15 hydrochlorinating glycerol. This latter process has the advantage that the dichloropropanol can be obtained starting from fossil raw materials or from renewable raw materials, and it is known that natural petrochemical resources, from which the fossil materials are obtained, such as petroleum, natural gas or coal, for example, are limited in their terrestrial availability.

20 International application WO 2006/020234 describes a process for converting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or an ester thereof into a chlorohydrin. A composition is disclosed that comprises not more than 1 % of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. This composition is characteristic of a process not 25 suitable for continuous operation.

The objective of the invention is to provide a continuous process for producing a chlorohydrin that does not exhibit these drawbacks.

The invention accordingly provides a continuous process for producing 30 chlorohydrin in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters

of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon for which the sum of the amounts, expressed in moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

5 The term "polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon" refers to a hydrocarbon which contains at least two hydroxyl groups attached to two different saturated carbon atoms. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may contain, but is not limited to, from 2 to 60 carbon atoms.

10 Each of the carbons of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon bearing the hydroxyl functional group (OH) cannot possess more than one OH group and must have sp³ hybridization. The carbon atom carrying the OH group may be primary, secondary or tertiary. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention must contain at least two sp³-hybridized carbon atoms carrying an OH group. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon 15 includes any hydrocarbon containing a vicinal diol (1,2-diol) or a vicinal triol (1,2,3-triol), including the higher, vicinal or contiguous orders of these repeating units. The definition of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon also includes, for example, one or more 1,3-, 1,4-, 1,5- and 1,6-diol functional groups. The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may also be a polymer such as 20 polyvinyl alcohol. Geminal diols, for example, are excluded from this class of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons.

25 The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons may contain aromatic moieties or heteroatoms, including, for example, heteroatoms of halogen, sulphur, phosphorus, nitrogen, oxygen, silicon and boron type, and mixtures thereof.

30 Polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons which can be used in the present invention comprise, for example, 1,2-ethanediol (ethylene glycol), 1,2-propanediol (propylene glycol), 1,3-propanetriol, 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, cyclohexanediols, 1,2-butanediol, 1,2-cyclohexanedimethanol, 1,2,3-propanetriol (also known as "glycerol" or "glycerin"), and mixtures thereof. With preference the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes, for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, chloropropanediol and 35 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. More preferably the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon used in the present invention includes,

for example, 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, chloropropanediol and 1,2,3-propanetriol, and mixtures of at least two thereof. 1,2,3-Propanetriol or glycerol is the most preferred.

The esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be present
5 in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or may be produced in the process for preparing the chlorohydrin and/or may be prepared prior to the process for preparing the chlorohydrin. Examples of esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon comprise ethylene glycol monoacetate, propanediol monoacetates, glycerol monoacetates, glycerol monostearates,
10 glycerol diacetates and mixtures thereof.

The term "chlorohydrin" is used here in order to describe a compound containing at least one hydroxyl group and at least one chlorine atom attached to different saturated carbon atoms. A chlorohydrin which contains at least two hydroxyl groups is also a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Accordingly
15 the starting material and the product of the reaction may each be chlorohydrins. In that case the "product" chlorohydrin is more chlorinated than the starting chlorohydrin, in other words has more chlorine atoms and fewer hydroxyl groups than the starting chlorohydrin. Preferred chlorohydrins are chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least
20 two thereof. Dichloropropanol is particularly preferred. Chlorohydrins which are more particularly preferred are 2-chloroethanol, 1-chloropropan-2-ol, 2-chloropropan-1-ol, 1-chloropropane-2,3-diol, 2-chloropropane-1,3-diol, 1,3-dichloropropan-2-ol, 2,3-dichloropropan-1-ol and mixtures of at least two thereof.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the organic acid may be a product originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, i.e. an impurity contained in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or a product not originating from this process. In this latter case the product in question may be an organic acid which
30 is used in order to catalyse the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with the chlorinating agent. The organic acid may also be a mixture of an organic acid originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, and of an organic acid not originating from the process for preparing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

In the process according to the invention, the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may originate from the reaction between

the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the organic acid, before, during or within the steps which follow the reaction with the chlorinating agent.

The polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, or the mixture thereof in the process according to the 5 invention may be obtained starting from fossil raw materials or starting from renewable raw materials, preferably starting from renewable raw materials.

By fossil raw materials are meant materials obtained from the processing of petrochemical natural resources, such as petroleum, natural gas and coal, for example. Among these materials preference is given to organic compounds 10 containing 2 and 3 carbon atoms. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, allyl chloride, allyl alcohol and " synthetic " glycerol are particularly preferred. By " synthetic " glycerol is meant a glycerol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is ethylene glycol, ethylene and " synthetic " ethylene glycol are 15 particularly preferred. By " synthetic " ethylene glycol is meant an ethylene glycol generally obtained from petrochemical resources. When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is propylene glycol, propylene and " synthetic " propylene glycol are particularly preferred. By " synthetic " propylene glycol is meant a propylene glycol generally obtained from 20 petrochemical resources.

By renewable raw materials are meant materials obtained from the processing of renewable natural resources. Among these materials preference is given to " natural " ethylene glycol, " natural " propylene glycol and " natural " glycerol. " Natural " ethylene glycol, propylene glycol and glycerol are obtained 25 for example by conversion of sugars by thermochemical processes, it being possible for these sugars to be obtained starting from biomass, as described in "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56. One of 30 these processes is, for example, the catalytic hydrogenolysis of sorbitol obtained by thermochemical conversion of glucose. Another process is, for example, the catalytic hydrogenolysis of xylitol obtained by hydrogenation of xylose. The xylose may for example be obtained by hydrolysis of the hemicellulose present in maize fibres. By " glycerol obtained from renewable raw materials " is meant, 35 in particular, glycerol obtained during the production of biodiesel or else glycerol

obtained during conversions of animal or vegetable oils or fats in general, such as saponification, transesterification or hydrolysis reactions.

Among the oils which can be used in the process of the invention, mention may be made of all common oils, such as palm oil, palm kernel oil, copra oil, 5 babassu oil, former or new (low erucic acid) colza oil, sunflower oil, maize oil, castor oil and cotton oil, peanut oil, soya bean oil, linseed oil and crambe oil, and all oils obtained, for example, from sunflower plants or colza plants obtained by genetic modification or hybridization.

It is also possible to employ used frying oils, various animal oils, such as 10 fish oils, tallow, lard and even squaring greases.

Among the oils used mention may also be made of oils which have been partly modified by means, for example, of polymerization or oligomerization, such as, for example, the "stand oils" of linseed oil and of sunflower oil, and blown vegetable oils.

15 A particularly suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal fats. Another particularly suitable glycerol may be obtained during the production of biodiesel. A third, very suitable glycerol may be obtained during the conversion of animal or vegetable oils or fats by transesterification in the presence of a heterogeneous catalyst, as described in documents FR 2752242, 20 FR 2869612 and FR 2869613. More specifically, the heterogeneous catalyst is selected from mixed oxides of aluminium and zinc, mixed oxides of zinc and titanium, mixed oxides of zinc, titanium and aluminium, and mixed oxides of bismuth and aluminium, and the heterogeneous catalyst is employed in the form of a fixed bed. This latter process can be a process for producing biodiesel.

25 In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be as described in the patent application entitled "Process for preparing chlorohydrin by converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as 30 the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose total metal 35 content, expressed in elemental form, is greater than or equal to 0.1 µg/kg and less than or equal to 1000 mg/kg is reacted with a chlorinating agent.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be a crude product or a purified product, such as are specifically disclosed in application WO 2005/054167 of
5 SOLVAY SA, from page 2 line 8 to page 4 line 2.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may have an alkali metal and/or alkaline earth metal content of less than or equal to 5 g/kg, as described in the application
10 entitled "Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and whose content is incorporated here by reference. The alkali metals may be selected from lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium and the alkaline earth metals may be selected
15 from magnesium, calcium, strontium and barium.

In the process according to the invention, the alkali metal and/or alkaline earth metal content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is less than or equal to 5 g/kg, often less than or equal to 1 g/kg, more particularly less than or equal to 0.5 g/kg and in certain cases less than or equal to 0.01 g/kg. The alkali metal and/or alkaline earth metal content of the glycerol is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.
20

In the process according to the invention the alkali metals are generally lithium, sodium, potassium and cesium, often sodium and potassium, and
25 frequently sodium.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the lithium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.
30

In the process according to the invention, the sodium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.
35

In the process according to the invention, the potassium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

5 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the rubidium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

10 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention, the cesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg.

15 This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention the alkaline earth metal elements are generally magnesium, calcium, strontium and barium, often magnesium and calcium and frequently calcium.

20 In the process according to the invention, the magnesium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

25 In the process according to the invention, the calcium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

30 In the process according to the invention, the strontium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

35 In the process according to the invention, the barium content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is generally less than or equal to 1 g/kg, often

less than or equal to 0.1 g/kg and more particularly less than or equal to 2 mg/kg. This content is generally greater than or equal to 0.1 µg/kg.

In the process according to the invention the alkali and/or alkaline earth metals are generally present in the form of salts, frequently in the form of
5 chlorides, sulphates and mixtures thereof. Sodium chloride is the most often encountered.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 25 to page 6 line 2.

10 In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent may be hydrogen chloride perhaps as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA, from page 4 line 30 to page 6 line 2.

Particular mention is made of a chlorinating agent which may be aqueous hydrochloric acid or hydrogen chloride which is preferably anhydrous.

15 The hydrogen chloride may originate from a process for pyrolysing organic chlorine compounds, such as, for example, from a vinyl chloride production, from a process for producing 4,4-methylenediphenyl diisocyanate (MDI) or toluene diisocyanate (TDI), from metal pickling processes or from the reaction of an inorganic acid such as sulphuric or phosphoric acid with a metal chloride such
20 as sodium chloride, potassium chloride or calcium chloride.

In one advantageous embodiment of the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the chlorinating agent is gaseous hydrogen chloride or an aqueous solution of hydrogen chloride, or a combination of the two.

25 In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the hydrogen chloride may be an aqueous solution of hydrogen chloride or may be preferably gaseous hydrogen chloride, obtained from a plant for producing allyl chloride and/or for producing chloromethanes and/or a chlorinolysis plant and/or a plant for high-temperature oxidation of chlorine compounds, as described in
30 the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

35 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, from an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or from a mixture thereof, and from a chlorinating agent,

the chlorinating agent comprising at least one of the following compounds : nitrogen, oxygen, hydrogen, chlorine, an organic hydrocarbon compound, an organic halogen compound, an organic oxygen compound and a metal.

5 Particular mention is made of an organic hydrocarbon compound which is selected from saturated or unsaturated aliphatic and aromatic hydrocarbons and mixtures thereof.

10 Particular mention is made of an unsaturated aliphatic hydrocarbon which is selected from acetylene, ethylene, propylene, butene, propadiene, methylacetylene and mixtures thereof, of a saturated aliphatic hydrocarbon which is selected from methane, ethane, propane, butane and mixtures thereof and of an aromatic hydrocarbon which is benzene.

15 Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic chlorine compound selected from chloromethanes, chloroethanes, chloropropanes, chlorobutanes, vinyl chloride, vinylidene chloride, monochloropropenes, perchloroethylene, trichloroethylene, chlorobutadienes, chlorobenzenes and mixtures thereof.

20 Particular mention is made of an organic halogen compound which is an organic fluorine compound selected from fluoromethanes, fluoroethanes, vinyl fluoride, vinylidene fluoride and mixtures thereof.

25 Particular mention is made of an organic oxygen compound which is selected from alcohols, chloroalcohols, chloroethers and mixtures thereof.

Particular mention is made of a metal selected from alkali metals, alkaline earth metals, iron, nickel, copper, lead, arsenic, cobalt, titanium, cadmium, antimony, mercury, zinc, selenium, aluminium, bismuth and mixtures thereof.

25 Mention is made more particularly of a process wherein the chlorinating agent is obtained at least partly from a process for preparing allyl chloride and/or a process for preparing chloromethanes and/or a process of chlorinolysis and/or a process for oxidizing chlorine compounds at a temperature greater than or equal to 800°C.

30 In one particularly advantageous embodiment of the production process according to the invention, the hydrogen chloride is an aqueous solution of hydrogen chloride and does not contain gaseous hydrogen chloride.

35 In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the

chlorinating agent may be carried out in a reactor as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA on page 6 lines 3 to 23.

Mention is made particularly of a plant made of or covered with materials which are resistant, under the reaction conditions, to the chlorinating agents,
5 particularly to hydrogen chloride. Mention is made more particularly of a plant made of enamelled steel or of tantalum.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the
10 chlorinating agent may be carried out in apparatus which is made of or covered with materials that are resistant to chlorinating agents, as described in the patent application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in corrosion-resistant apparatus", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

15 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that includes a step in which a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent containing hydrogen chloride and to at least one other step carried out in an apparatus made of or covered with materials
20 resistant to the chlorinating agent, under the conditions in which that step is realized. Mention is made more particularly of metallic materials such as enamelled steel, gold and tantalum and of non-metallic materials such as high-density polyethylene, polypropylene, poly(vinylidene fluoride),
25 polytetrafluoroethylene, perfluoroalkoxyalkanes and poly(perfluoropropyl vinyl ether), polysulphones and polysulphides, and unimpregnated and impregnated graphite.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the
30 chlorinating agent may be carried out in the presence of a catalyst as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 6 line 28 to page 8 line 5.

Mention is made particularly of a catalyst based on a carboxylic acid or on a carboxylic acid derivative having an atmospheric boiling point of greater than
35 or equal to 200°C, especially adipic acid and derivatives of adipic acid.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof and the chlorinating agent may be carried out at a catalyst concentration, temperature and pressure and for residence times as described in the application
5 WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 8 line 6 to page 10 line 10.

Mention is made particularly of a temperature of at least 20°C and not more than 160°C, of a pressure of at least 0.3 bar and not more than 100 bar and of a residence time of at least 1 h and not more than 50 h.

10 In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a solvent as described in application WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 11 lines 12 to 36.

15 Mention is made particularly of organic solvents such as a chlorinated organic solvent, an alcohol, a ketone, an ester or an ether, a non-aqueous solvent which is miscible with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, such as chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol, dioxane, phenol, cresol and mixtures of chloropropanediol and dichloropropanol, or heavy
20 products of the reaction such as at least partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

25 In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent may be carried out in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin in a liquid phase", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.
30

35 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in the presence of a liquid phase comprising heavy compounds other than the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and having a

boiling temperature under a pressure of 1 bar absolute of at least 15°C more than the boiling temperature of the chlorohydrin under a pressure of 1 bar absolute.

In the process for producing a chlorohydrin according to the invention the reaction of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof with the chlorinating agent is carried out in a liquid reaction medium. The liquid reaction medium may be a single-phase or multi-phase medium.

The liquid reaction medium is composed of all of the dissolved or dispersed solid compounds, dissolved or dispersed liquid compounds and dissolved or dispersed gaseous compounds at the temperature of the reaction.

The reaction medium comprises the reactants, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, in the solvent and in the catalyst, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

By reactants are meant the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the chlorinating agent.

Among the impurities present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon mention may be made of carboxylic acids, salts of carboxylic acids, esters of fatty acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification, and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the impurities in the glycerol that may be mentioned include carboxylic acids, salts of carboxylic acids, fatty acid esters such as mono-, di- and triglycerides, esters of fatty acids with the alcohols used in the transesterification and inorganic salts such as alkali metal or alkaline earth metal sulphates and chlorides.

Among the reaction intermediates mention may be made of monochlorohydrins of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and their esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and the esters of polychlorohydrins.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the reaction intermediates that may be mentioned include glycerol monochlorohydrin and its esters and/or polyesters, the esters and/or polyesters of glycerol and the esters of dichloropropanol.

The ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may therefore be, at each instance, a reactant, an impurity of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a reaction intermediate.

By products of the reaction are meant the chlorohydrin and water. The water may be the water formed in the chlorination reaction and/or water introduced into the process, for example via the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or the chlorinating agent, as described in the application

5 WO 2005/054167 of SOLVAY SA at page 2 lines 22 to 28 to page 3 lines 20 to 25, at page 5 lines 7 to 31 and at page 12 lines 14 to 19.

Among the by-products mention may be made for example of the partially chlorinated and/or esterified oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

10 When the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol, the by-products that may be mentioned include, for example, the partially chlorinated and/or esterified oligomers of glycerol.

15 The reaction intermediates and the by-products may be formed in the different steps of the process, such as, for example, during the step of producing the chlorohydrin and during the steps of separating off the chlorohydrin.

20 The liquid reaction medium may therefore contain the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the chlorinating agent in solution or dispersion in the form of bubbles, the catalyst, the solvent, the impurities present in the reactants, the solvent and the catalyst, such as dissolved or solid salts, for example, the reaction intermediates, the products and the by-products of the reaction.

25 The process for preparing the chlorohydrin according to the invention is a continuous process. A continuous process generally exhibits an operating period, referred to as transitory phase, in the course of which the concentrations of the constituents of the reaction mixture change over the course of time, and then an operating period referred to as the steady state in the course of which the concentrations of the reaction mixture constituents show virtually no further change over the course of time.

30 In the continuous process for producing a chlorohydrin according to the invention, the liquid reaction medium has a steady-state composition which comprises the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose sum content, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium. Said sum is often greater than 2.0 mol % and frequently greater than or equal to 5 mol %. Said sum is often less than or equal to

25 mol % of the liquid reaction medium, frequently less than or equal to 15 mol % and in particular less than or equal to 10 mol %.

The organic part of the liquid reaction medium consists of all of the organic compounds of the liquid reaction medium, in other words the 5 compounds whose molecule contains at least one carbon atom.

In the continuous process for producing a chlorohydrin according to the invention, the liquid reaction medium has a steady-state composition which comprises the chlorohydrin and chlorohydrin esters whose sum content, expressed as moles of chlorohydrin, is greater than or equal to 10 mol % and less 10 than or equal to 98 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium. Said sum is often greater than or equal to 50 mol % and frequently greater than or equal to 25 mol %. Said sum of these contents is often less than or equal to 80 mol %, frequently less than or equal to 75 mol %, in particular less than or equal to 65 mol %, and more specifically less than or equal 15 to 55 mol %.

In the continuous process for producing a chlorohydrin according to the invention, the reaction medium has a steady-state composition which contains chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of the chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon 20 whose sum content, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than or equal to 0.1 mol % and less than or equal to 20 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction mixture. Said sum is often greater than or equal to 1 mol % and in particular greater than or equal to 5 mol %. Said sum is often less than or equal to 25 15 mol % of the liquid reaction medium, frequently less than or equal to 10 mol %, and in particular less than or equal to 8 mol %.

In the continuous process for producing a chlorohydrin according to the invention, the chlorohydrin may be a mixture of a monochlorohydrin and a dichlorohydrin. The chlorohydrin is preferably a mixture of 30 monochloropropanediol and dichloropropanol.

In the continuous process for producing a chlorohydrin according to the invention, when the chlorohydrin is a mixture of monochlorohydrin and dichlorohydrin, the composition of the liquid reaction medium in the steady state contains the monochlorohydrin and monochlorohydrin esters whose sum content, 35 expressed as moles of monochlorohydrin, is greater than or equal to 1.1 mol % and less than or equal to 85 mol %, the percentage being based on the organic

part of the liquid reaction medium. Said sum is frequently greater than or equal to 15 mol % and in particular greater than or equal to 25 mol %. Said sum is often less than or equal to 75 mol % of the liquid reaction medium, frequently less than or equal to 60 mol % and in particular less than or equal to 45 mol %.

5 In the continuous process for producing a chlorohydrin according to the invention, when the chlorohydrin is a mixture of monochlorohydrin and dichlorohydrin, the composition of the liquid reaction medium in the steady state contains the dichlorohydrin and dichlorohydrin esters whose sum content, expressed as moles of dichlorohydrin, is greater than or equal to 0.5 mol % and
10 less than or equal to 79 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium. Said sum is frequently greater than or equal to 1 mol % of dichlorohydrin and esters thereof and in particular greater than or equal to 5 mol %. Said sum is often less than or equal to 55 mol % of the liquid reaction medium, frequently less than or equal to 45 mol % and in particular less than or equal to 35 mol %.
15

In the continuous process for producing a chlorohydrin according to the invention, the esters may originate from the reaction of the chlorohydrin, the glycerol, the chlorinated oligomers of the polyhydroxylated hydrocarbon, and the organic acid during the step of producing the chlorohydrin. The organic acid is
20 as defined above.

The invention additionally provides a liquid composition comprising a chlorohydrin, chlorohydrin esters, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of chlorinated oligomers
25 of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and wherein :

- (a) the sum content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and of the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, in the organic part of the liquid composition is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol % of the liquid composition
- (b) the sum content of the chlorohydrin and of the chlorohydrin esters, expressed as moles of chlorohydrin, in the organic part of the liquid composition is greater than or equal to 10 mol % and less than 98 mol % of the liquid composition
- (c) the sum content of the chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and of the esters of the chlorinated oligomers of the

polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, in the organic part of the liquid composition is greater than or equal to 0.1 mol % and less than 20 mol % of the liquid composition.

5 The invention additionally provides a composition comprising 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol and having a total 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol content, based on the organic part, of greater than or equal to 800 g/kg.

The organic part is defined as above.

10 This liquid composition may contain water and hydrogen chloride.

In the process according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with the methods as described in the application WO 2005/054167 of SOLVAY SA from page 12 line 1 to page 16 line 35 and 15 page 18 lines 6 to 13. These other compounds are those mentioned above and include unconsumed reactants, the impurities present in the reactants, the catalyst, the solvent, the reaction intermediates, the water and the by-products of the reaction.

20 Particular mention is made of separation by azeotropic distillation of a water/chlorohydrin/chlorinating agent mixture under conditions which minimize the losses of chlorinating agent, followed by isolation of the chlorohydrin by decantation.

25 In the process for producing a chlorohydrin according to the invention, the isolation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture may be carried out in accordance with methods of the kind described in patent application EP 05104321.4, filed in the name of SOLVAY SA on 20/05/2005 and the content of which is incorporated here by reference. A separation method including at least one separating operation intended to remove the salt from the liquid phase is particularly preferred.

30 Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used 35 comprises at least one solid or dissolved metal salt, the process including a separation operation intended to remove part of the metal salt. Mention is made

more particularly of a process for preparing a chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof that is used comprises at least one chloride and/or a sodium and/or potassium sulphate and in which the separating operation intended to remove part of the metal salt is a filtering operation. Particular mention is also made of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with a chlorinating agent in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and the chlorohydrin is removed, (c) at least a part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step and (d) the reflux ratio of the distillation step is controlled by providing water to the said distillation step. Mention is made very particularly of a process for preparing a chlorohydrin wherein (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is subjected to reaction with hydrogen chloride in a reaction mixture, (b) continuously or periodically, a fraction of the reaction mixture containing at least water and chlorohydrin is removed, (c) at least part of the fraction obtained in step (b) is introduced into a distillation step in which the ratio between the hydrogen chloride concentration and the water concentration in the fraction introduced into the distillation step is smaller than the hydrogen chloride/water concentration ratio in the binary azeotropic hydrogen chloride/water composition at the distillation temperature and pressure.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin which comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to give a mixture containing

the chlorohydrin and esters of the chlorohydrin, (b) at least part of the mixture obtained in (a) is subjected to one or more treatments subsequent to step (a), and (c) the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added to at least one of the steps subsequent to step (a), in order to react at a temperature greater than or equal to 20°C with the esters of the chlorohydrin, so as to form, at least partly, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon. Mention is made more particularly of a process in which the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is dichloropropanol.

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled "Process for preparing a chlorohydrin starting from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing chlorohydrin by reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent in a reactor which is supplied with one or more liquid streams containing less than 50 % by weight of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or of the mixture thereof relative to the weight of the entirety of the liquid streams introduced into the reactor. More particular mention is made of a process comprising the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give at least one mixture containing the chlorohydrin, water and the chlorinating agent, (b) at least a fraction of the mixture formed in step (a) is removed, and (c) the fraction removed in step (b) is subjected to an operation of distillation and/or stripping wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is added in order to isolate, from the fraction removed in step (b), a mixture containing water and the chlorohydrin and exhibiting a reduced chlorinating agent content as compared with the fraction removed in step (b).

In the process for preparing a chlorohydrin according to the invention, the separation of the chlorohydrin and of the other compounds from the reaction mixture from chlorination of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the

ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for converting polyhydroxylated aliphatic hydrocarbons into chlorohydrins ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference. Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that comprises the following steps :

- 5 (a) A polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent so as to give a mixture containing the chlorohydrin, chlorohydrin esters and water.
- 10 (b) At least a fraction of the mixture obtained in step (a) is subjected to a distillation and/or stripping treatment so as to give a portion concentrated in water, in chlorohydrin and in chlorohydrin esters.
- 15 (c) At least a fraction of the portion obtained in step (b) is subjected to a separating operation in the presence of at least one additive so as to obtain a moiety concentrated in chlorohydrin and in chlorohydrin esters and containing less than 40 % by weight of water.

The separating operation is more particularly a decantation.

20 In the process for producing the chlorohydrin according to the invention, the isolation and the treatment of the other compounds of the reaction mixture may be carried out in accordance with methods as described in the application entitled " Process for preparing a chlorohydrin by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application. A preferred treatment consists in subjecting a fraction of the by-products of the reaction to a high-temperature 25 oxidation.

Particular mention is made of a process for preparing a chlorohydrin that 30 comprises the following steps : (a) a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof whose alkali metal and/or alkaline earth metal content is less than or equal to 5 g/kg, a chlorinating agent and an organic acid are reacted so as to give a mixture containing at least the chlorohydrin and by-products, (b) at least a portion of the mixture obtained in step (a) is subjected to one or more treatments in steps 35 subsequent to step (a), and (c) at least one of the steps subsequent to step (a) consists in an oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C. More

particular mention is made of a process wherein, in the subsequent step, a portion of the mixture obtained in step (a) is removed and this portion is subjected to oxidation at a temperature greater than or equal to 800°C in the course of the removal. Particular mention is also made of a process wherein the treatment of
5 step (b) is a separating operation selected from phase separation, filtration, centrifugation, extraction, washing, evaporation, stripping, distillation, and adsorption operations or the combinations of at least two of these operations.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is monochloropropanol, it is generally obtained in the form of a mixture of
10 compounds comprising the isomers of 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by
15 weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

The mass ratio of the isomers, 1-chloropropan-2-ol and 2-chloropropan-1-ol, is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and
20 preferably less than or equal to 25.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is monochloroethanol, it is generally obtained in the form of a mixture of
25 compounds comprising the 2-chloroethanol isomer. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the isomer, preferably more than 5 % by weight and particularly more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the isomer, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the
30 chloroethanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

In the process according to the invention, when the chlorohydrin is monochloropropanediol, it is generally obtained in the form of a mixture of
35 compounds comprising the isomers of 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and particularly

more than 50 %. The mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers, preferably less than 95 % by weight and more particularly less than 90 % by weight. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the chloropropanediol, such as residual reactions, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

5 The mass ratio between the 1-chloropropane-2,3-diol and 2-chloropropane-1,3-diol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, preferably greater than or equal to 0.4. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

10 In the process according to the invention, when the chlorohydrin is dichloropropanol, it is generally obtained in the form of a mixture of compounds comprising the isomers of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol. This mixture generally contains more than 1 % by weight of the two isomers, preferably more than 5 % by weight and in particular more than 50 %. The 15 mixture commonly contains less than 99.9 % by weight of the two isomers. The other constituents of the mixture may be compounds originating from the processes for preparing the dichloropropanol, such as residual reactants, reaction by-products, solvents and, in particular, water.

20 The mass ratio between the 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol isomers is commonly greater than or equal to 0.01, often greater than or equal to 0.4, frequently greater than or equal to 1.5, preferably greater than or equal to 3.0, more preferably greater than or equal to 7.0 and with very particular preference greater than or equal to 20.0. This ratio is commonly less than or equal to 99 and preferably less than or equal to 25.

25 The invention also provides a composition comprising 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol and other organic compounds and having a total 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol content, based on the total organic compounds content, of greater than or equal to 800 g/kg. Said content is often greater than or equal to 850 g/kg, frequently greater than or equal to 900 g/kg, in particular greater than or equal to 950 g/kg, specifically greater than or equal to 975 g/kg, and very particularly greater than or equal to 985 g/kg. This composition may also contain water and hydrogen chloride.

35 The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may include a heightened amount of halogenated ketones, in particular of chloroacetone, as described in the patent application FR 05.05120 of 20/05/2005,

filed in the name of the applicant, and the content of which is incorporated here by reference. The halogenated ketone content may be reduced by subjecting the chlorohydrin obtained in the process according to the invention to an azeotropic distillation in the presence of water or by subjecting the chlorohydrin to a
5 dehydrochlorination treatment as described in this application from page 4 line 1 to page 6 line 35.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein halogenated ketones are formed as by-products and which comprises at least one treatment of removal of at least a portion of the halogenated ketones formed.
10 Mention is made more particularly of a process for preparing an epoxide by dehydrochlorinating a chlorohydrin of which at least one fraction is prepared by chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof, a treatment of dehydrochlorination and a treatment by azeotropic distillation of a water/ketone
15 mixture, which are intended to remove at least a portion of the halogenated ketones formed, and a process for preparing epichlorohydrin wherein the halogenated ketone formed is chloroacetone.

The chlorohydrin obtained in the process according to the invention may be subjected to a dehydrochlorination reaction in order to produce an epoxide, as
20 described in the patent applications WO 2005/054167 and FR 05.05120, both filed in the name of SOLVAY SA.

The term "epoxide" is used herein to describe a compound containing at least one oxygen bridged on a carbon-carbon bond. Generally speaking, the carbon atoms of the carbon-carbon bond are adjacent and the compound may
25 contain atoms other than carbon atoms and oxygen atoms, such as hydrogen atoms and halogens. The preferred epoxides are ethylene oxide, propylene oxide, glycidol, epichlorohydrin and mixtures of at least two thereof.

The dehydrochlorination of the chlorohydrin may be carried out as described in the application entitled "Process for preparing an epoxide starting
30 from a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and a chlorinating agent", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide wherein a reaction mixture resulting from the reaction between a polyhydroxylated
35 aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof with a chlorinating agent, the reaction mixture containing at least

10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture, is subjected to a subsequent chemical reaction without intermediate treatment.

Mention is also made of the preparation of an epoxide that comprises the following steps :

- 5 (a) A polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid so as to form the chlorohydrin and chlorohydrin esters in a reaction mixture containing the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, water, the chlorinating agent and the organic acid, the reaction mixture containing at least 10 g of chlorohydrin per kg of reaction mixture.
- 10 (b) At least a fraction of the reaction mixture obtained in step (a), this fraction having the same composition as the reaction mixture obtained in step (a), is subjected to one or more treatments in steps subsequent to step (a).
- 15 (c) A basic compound is added to at least one of the steps subsequent to step (a) in order to react at least partly with the chlorohydrin, the chlorohydrin esters, the chlorinating agent and the organic acid so as to form the epoxide and salts.

The process for producing the chlorohydrin according to the invention, 20 may be integrated within an overall plan for preparation of an epoxide, as described in the application entitled " Process for preparing an epoxide starting from a chlorohydrin ", filed in the name of SOLVAY SA on the same day as the present application, and the content of which is incorporated here by reference.

Particular mention is made of a process for preparing an epoxide that 25 comprises at least one step of purification of the epoxide formed, the epoxide being at least partly prepared by a process of dehydrochlorinating a chlorohydrin, the latter being at least partly prepared by a process of chlorinating a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof.

In the process according to the invention, the polyhydroxylated aliphatic 30 hydrocarbon is preferably glycerol and the chlorohydrin is preferably dichloropropanol.

When the chlorohydrin is dichloropropanol, the process according to the invention may be followed by preparation of epichlorohydrin by 35 dehydrochlorination of dichloropropanol, and the epichlorohydrin may be used in the production of epoxy resins.

The example below is intended to illustrate the invention, though without subjecting it to any limitation.

Single example

The example according to the invention was carried out in plant as per the diagram in Figure 1. A reactor equipped with a stirring device (4) was supplied continuously with a stream of 20 kg/h of glycerol (1) and with a stream of 47.2 kg/h of 33 % concentrated hydrochloric acid (2). The adipic acid serving as catalyst is introduced into the reactor via line (3). The reactor operated at a temperature of 125°C and at atmospheric pressure with a reaction-liquid volume of 625 l. A distillation column (6) was supplied via line (5) with vapours produced in the reactor (4). A stream was withdrawn from column (6) via line (7) and was introduced into a condenser (8). The stream coming from condenser (8) was introduced via line (9) into a phase separator (10), in which it was separated into aqueous and organic phases. A fraction of the separated aqueous phase was recycled via line (11) to the top of column (6) in order to maintain a reflux sufficient for the separation. The less volatile compounds were condensed in the column and were recycled to reactor (4) via line (12). The production of dichloropropanol consisted of a dichloropropanol-saturated aqueous phase, which was withdrawn via line (13), and a water-saturated organic phase, which was withdrawn via line (14). The overall production of dichloropropanol, containing a small amount of hydrogen chloride, yielded an organic purity of 99.6 % by weight.

A fraction of the reaction mixture was withdrawn at regular intervals via line (15) in order to maintain a constant liquid volume in reactor (4).

The overall steady-state catalyst content was 1.87 mol of weak acid and ester functions combined with the adipic acid per kg of reaction mixture.

The organic part of the constituents of the reaction mixture comprises 35.5 mol % of dichloropropanols and esters thereof, 48.5 mol % of monochloropropanediols and esters thereof, 5.5 mol % of glycerol and its esters, 9.1 mol % of diglycerols and of chlorinated diglycerols, and 1.4 mol % of acid.

C L A I M S

1. Continuous process for producing a chlorohydrin, wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose sum content, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.
10
2. Process according to Claim 1, wherein the composition of the liquid reaction medium in the steady state contains the chlorohydrin and chlorohydrin esters whose sum content, expressed as moles of chlorohydrin, is greater than or equal to 10 mol % and less than or equal to 98 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.
15
3. Process according to Claim 1 or 2, wherein the composition of the liquid reaction medium in the steady state contains chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose sum content, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than or equal to 0.1 mol % and less than or equal to 20 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.
20
4. Process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the chlorohydrin is a mixture of monochlorohydrin and dichlorohydrin.
- 25 5. Process according to Claim 4, wherein the composition of the liquid reaction medium in the steady state contains the monochlorohydrin and monochlorohydrin esters whose sum content, expressed as moles of monochlorohydrin, is greater than or equal to 11 mol % and less than or equal to 85 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.
30
6. Process according to Claim 4 or 5, wherein the composition of the liquid reaction medium in the steady state contains the dichlorohydrin and

dichlorohydrin esters whose sum content, expressed as moles of dichlorohydrin, is greater than or equal to 0.5 mol % and less than or equal to 79 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

7. Process according to any one of Claims 1 to 6, wherein the
5 polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof is obtained starting from renewable raw materials.
8. Process according to any one of Claims 1 to 7, wherein the chlorinating agent is a combination of gaseous hydrogen chloride and an aqueous solution of
10 hydrogen chloride, or an aqueous solution of hydrogen chloride.
9. Process according to any one of Claims 1 to 8, wherein the organic acid is an impurity present in the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, the ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or the mixture thereof.
10. Process according to any one of Claims 1 to 9, wherein the organic acid
15 is used as a catalyst of the chlorination reaction.
11. Process according to any one of Claims 3 to 10, wherein the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, of the chlorohydrin and of the chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon result from reactions of the organic acid with the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon,
20 the chlorohydrin and the chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.
12. Process according to any one of Claims 1 to 11, wherein the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is selected from ethylene glycol, propylene glycol, chloropropanediol, glycerol and mixtures of at least two
25 thereof.
13. Process according to any one of Claims 1 to 12, wherein the chlorohydrin is selected from chloroethanol, chloropropanol, chloropropanediol, dichloropropanol and mixtures of at least two thereof.
14. Process according to Claim 12 or 13, wherein the polyhydroxylated
30 aliphatic hydrocarbon is glycerol and the chlorohydrin is chloropropanediol and/or dichloropropanol.

15. Process according to Claim 14, followed by preparation of epichlorohydrin by dehydrochlorination of dichloropropanol.

16. Process according to Claim 15, wherein the epichlorohydrin is used in the production of epoxy resins.

5 17. Liquid composition comprising a chlorohydrin, chlorohydrin esters, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and wherein :

10 (a) the sum content of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and of the esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, in the organic part of the liquid composition is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %

15 (b) the sum content of the chlorohydrin and of the chlorohydrin esters, expressed as moles of chlorohydrin, in the organic part of the liquid composition is greater than or equal to 10 mol % and less than 98 mol %

20 (c) the sum content of the chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and of the esters of the chlorinated oligomers of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, in the organic part of the liquid composition is greater than or equal to 0.1 mol % and less than 20 mol %.

25 18. Composition comprising 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol and having a total 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol content, based on the organic part, of greater than or equal to 800 g/kg.

19. Composition according to Claim 18 comprising water and hydrogen chloride.

30 20. Composition according to Claim 18 or 19, wherein the 2,3-dichloropropan-1-ol content, based on the sum content of 1,3-dichloropropan-2-ol and 2,3-dichloropropan-1-ol, is less than or equal to 20 % by weight.

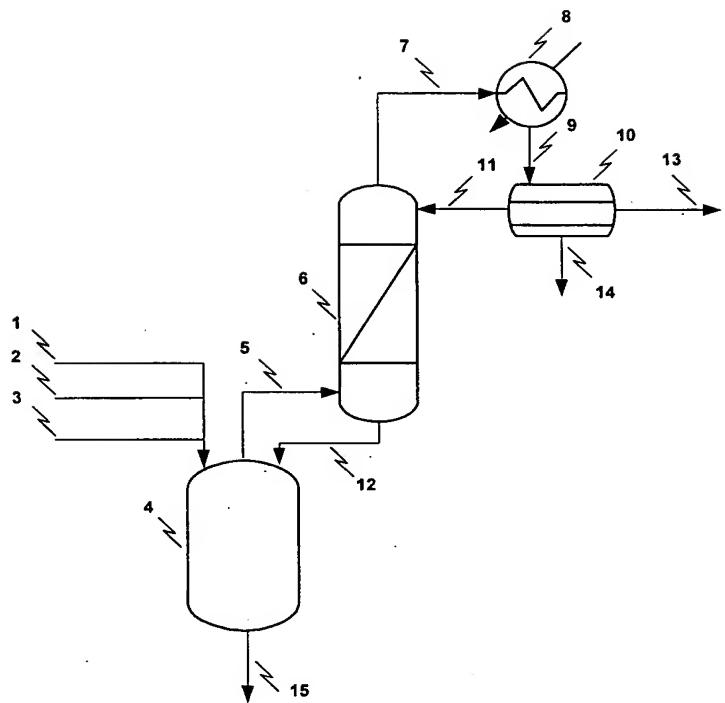
A B S T R A C T

Continuous process for preparing chlorohydrins

Continuous process for producing a chlorohydrin, wherein a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon or a mixture thereof is reacted with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whose steady-state composition comprises the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and esters of the polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon whose sum content, expressed as moles of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, is greater than 1.1 mol % and less than or equal to 30 mol %, the percentage being based on the organic part of the liquid reaction medium.

No figure.

1/1

Figure 1

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale
12 octobre 2006 (12.10.2006)**

PCT

**(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106154 A1**

(51) Classification internationale des brevets :
*C07C 29/62 (2006.01) C07C 69/62 (2006.01)
 C07C 31/36 (2006.01) C07C 31/42 (2006.01)*

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY (Société Anonyme), Intellectual Property Department, Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Brussels (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/062463

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 19 mai 2006 (19.05.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises
- sur requête du déposant, avant l'expiration du délai mentionné à l'article 21.2)a)

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR MAKING CHLORHYDRINES

(54) Titre : PROCEDE CONTINU DE FABRICATION DE CHLORHYDRINES

(57) Abstract: The invention concerns a continuous method for producing chlorhydrine which consists in reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon, a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon ester or a mixture thereof, with a chlorinating agent and an organic acid in a liquid reaction medium whereof the composition in stationary state comprises polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon esters and whereof the sum of the contents expressed in mole of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon is higher than 1.1 mole % and not more than 30 mole %, the percentage being relative to the organic part of the liquid reaction medium.

(57) Abrégé : Procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

WO 2006/106154 A1

- 1 -

Procédé continu de fabrication de chlorhydrines

La présente demande de brevet revendique le bénéfice de la demande de brevet FR 05.05120 et de la demande de brevet EP 05104321.4 déposées le 20 mai 2005, et des demandes de brevet US provisoires n° 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 et 5 60/734636, déposées le 8 novembre 2005 et dont les contenus sont ici incorporés par référence.

La présente invention se rapporte à un procédé continu de fabrication de chlorhydrine.

Les chlorhydrines sont des intermédiaires réactionnels dans la fabrication 10 des époxydes. Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment 15 par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le 20 gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

La demande internationale WO 2006/020234 décrit un procédé de conversion d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou d'un ester de celui-ci en une chlorhydrine. Une composition comprenant au plus 1 % l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure 25 aliphatique poly hydroxylé est divulguée. Cette composition est caractéristique d'un procédé non adapté à une opération en continu.

Le but de l'invention est de fournir un procédé continu de production de chlorhydrine qui ne présente pas ces inconvénients.

L'invention concerne dès lors un procédé continu de production de 30 chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu

- 2 -

réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et 5 inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly 10 hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation sp³. L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure 15 aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation sp³ portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition 20 de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinyle. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.

Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.

Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la 30 présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pantanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon 35 préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente

- 3 -

invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, 5 le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.

Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans 10 le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

15 L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorhydrine « produit » est plus chlorée que la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ. Des chlorhydrines préférées sont le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux 20 d'entre-eux. Le dichloropropanol est particulièrement préféré. Des chlorhydrines plus particulièrement préférées sont le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

30 Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, l'acide organique peut être un produit provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé c'est-à-dire une impureté contenue dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un produit ne provenant pas de ce procédé. Dans ce dernier cas, il peut s'agir d'un acide organique utilisé 35 pour catalyser la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration. L'acide organique peut aussi être un mélange d'acide

- 4 -

organique provenant du procédé de fabrication de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un acide organique ne provenant pas du procédé de fabrication l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

Dans le procédé selon l'invention, les esters de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peuvent provenir de la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et l'acide organique, avant, pendant ou dans les étapes qui suivent la réaction avec l'agent de chloration.

L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, dans le procédé selon 10 l'invention peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou au départ de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables.

Par matières premières fossiles, on entend désigner des matières issues du traitement des ressources naturelles pétrochimiques, par exemple le pétrole, le 15 gaz naturel, et le charbon. Parmi ces matières, les composés organiques comportant 2 et 3 atomes de carbone sont préférés. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, le chlorure d'allyle, l'alcool allylique et le glycérol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par glycérol « synthétique », on entend désigner un glycérol généralement obtenu à partir de 20 ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est l'éthylène glycol, l'éthylène et l'éthylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par éthylène glycol « synthétique », on entend désigner un éthylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques. Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le 25 propylène glycol, le propylène et le propylène glycol « synthétique » sont particulièrement préférés. Par propylène glycol « synthétique », on entend désigner un propylène glycol généralement obtenu à partir de ressources pétrochimiques.

Par matières premières renouvelables, on entend désigner des matières 30 issues du traitement des ressources naturelles renouvelables. Parmi ces matières, l'éthylène glycol « naturel », le propylène glycol « naturel » et le glycérol « naturel » sont préférés. De l'éthylène glycol, du propylène glycol et du glycérol « naturels » sont par exemple obtenus par conversion de sucres via des procédés thermochimiques, ces sucres pouvant être obtenus au départ de 35 biomasse, comme décrit dans "Industrial Bioproducts : Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy

- 5 -

Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Un de ces procédés est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du sorbitol obtenu par conversion thermochimique du glucose. Un autre procédé est par exemple l'hydrogénolyse catalytique du xylitol obtenu par hydrogénéation du xylose. Le xylose peut par exemple être obtenu par hydrolyse de l'hemicellulose contenue dans les fibres de maïs. Par « glycérol obtenu à partir de matières premières renouvelables » on entend désigner en particulier du glycérol obtenu au cours de la fabrication de biodiesel ou encore du glycérol obtenu au cours de transformations de graisses ou huiles d'origine végétale ou animale en général telles que des réactions de saponification, de trans-estérification ou d'hydrolyse.

10 Parmi les huiles utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol, de maïs, de ricin et de coton, les huiles d'arachide, de soja, de lin et de crambe et toutes les huiles issues 15 par exemple des plantes de tournesol ou de colza obtenues par modification génétique ou hybridation.

On peut même utiliser des huiles de friture usagées, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, le suif, le saindoux et même des graisses 20 d'équarrissage.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation comme par exemple les "standolies" d'huiles de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

25 Un glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses animales. Un autre glycérol particulièrement adapté peut être obtenu lors de la fabrication de biodiesel. Un troisième glycérol tout particulièrement bien adapté peut être obtenu lors de la transformation de graisses ou d'huiles, animales ou végétales, par trans-estérification en présence 30 d'un catalyseur hétérogène, tel que décrit dans les documents FR 2752242, FR 2869612 et FR 2869613. Plus spécifiquement, le catalyseur hétérogène est choisi parmi les oxydes mixtes d'aluminium et de zinc, les oxydes mixtes de zinc et de titane, les oxydes mixtes de zinc, de titane et d'aluminium, et les oxydes mixtes de bismuth et d'aluminium, et le catalyseur hétérogène est mis en œuvre 35 sous la forme d'un lit fixe. Ce dernier procédé peut être un procédé de fabrication de biodiesel.

- 6 -

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être tel que décrit dans la demande de brevet intitulée « Procédé de préparation de chlorhydrine par conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur totale en métaux exprimés sous forme d'éléments est supérieure ou égale à 0,1 µg/kg et inférieure ou égale à 1 000 mg/kg, avec un agent de chloration.

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut être un produit brut ou un produit épuré, tels que spécifiquement divulgués dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 8, à la page 4, ligne 2.

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, peut présenter une teneur en métaux alcalin et/ou alcalino-terreux peut être inférieure ou égale à 5 g/kg tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence. Les métaux alcalins peuvent être sélectionnés parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césum et les métaux alcalino-terreux peuvent être sélectionnés parmi le magnésium, le calcium, le strontium et le barium.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en métaux alcalins et/ou alcalino-terreux de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg, plus particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg et dans certains cas inférieure ou égale à 0,01 g/kg. La teneur métaux alcalins et/ou alcalino-terreux du glycérol est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

- 7 -

Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins sont généralement le lithium, le sodium, le potassium et le césium, souvent le sodium et le potassium, et fréquemment le sodium.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la teneur en lithium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en sodium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en potassium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en rubidium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en césium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, les éléments alcalino-terreux sont généralement le magnésium, le calcium, le strontium et le barium, souvent le magnésium et le calcium et fréquemment le calcium.

- 8 -

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en magnésium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

5

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en calcium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 10 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en strontium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 15 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

Dans le procédé selon l'invention, la teneur en barium de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, est généralement inférieure ou égale à 20 1 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg et plus particulièrement inférieure ou égale à 2 mg/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,1 µg/kg.

25 Dans le procédé selon l'invention, les métaux alcalins et/ou alcalino-terreux sont généralement présents sous la forme de sels, fréquemment sous la forme de chlorures, de sulfates et de leurs mélanges. Le chlorure de sodium est le plus souvent rencontré.

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, l'agent de 30 chloration peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 25, à la page 6, ligne 2.

Dans le procédé de production d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration peut être du chlorure d'hydrogène peut être tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 4, ligne 30, à la 35 page 6, ligne 2.

- 9 -

Mention particulière est faite d'un agent de chloration qui peut être de l'acide chlorhydrique aqueux ou du chlorure d'hydrogène de préférence anhydre.

Le chlorure d'hydrogène peut provenir d'un procédé de pyrolyse de composés organiques chlorés comme par exemple d'une fabrication de chlorure de vinyle, d'un procédé de fabrication de 4,4-méthylènediphenyl diisocyanate (MDI) ou de toluène diisocyanate (TDI), de procédés de décapage des métaux ou d'une réaction entre un acide inorganique comme l'acide sulfurique ou phosphorique et un chlorure métallique tel que le chlorure de sodium, le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium.

10 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé de production d'une chlorhydrine selon l'invention, l'agent de chloration est du chlorure d'hydrogène gazeux ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou une combinaison des deux.

15 Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, le chlorure d'hydrogène peut être une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène de préférence gazeux, issu d'une installation de fabrication de chlorure d'allyle et/ou de fabrication de chlorométhanes et/ou de chlorinolyse et/ou d'oxydation à haute température de composés chlorés tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par 20 réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine à partir d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester 25 d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, et d'un agent de chloration, ce dernier contenant au moins un des composés suivants : azote, oxygène, hydrogène, chlore, un composé organique hydrocarboné, un composé organique halogéné, un composé organique oxygéné et un métal.

30 Mention particulière est faite d'un composé organique hydrocarboné qui est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques saturés ou insaturés et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un hydrocarbure aliphatique insaturé qui est 35 choisi parmi l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le butène, le propadiène, le méthylacétylène, et leurs mélanges, d'un hydrocarbure aliphatique saturé qui est

- 10 -

choisi parmi le méthane, l'éthane, le propane, le butane, et leurs mélanges, et d'un hydrocarbure aromatique qui est le benzène.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique chloré choisi parmi les chlorométhanes, les chloroéthanes,

5 les chloropropanes, les chlorobutanes, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les monochloropropènes, le perchloroéthylène, le trichloréthylène, les chlorobutadiène, les chlorobenzènes et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique halogéné qui est un composé organique fluoré choisi parmi les fluorométhanes, les fluoroéthanes, le 10 fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

Mention particulière est faite d'un composé organique oxygéné qui est choisi parmi les alcools, les chloroalcools, les chloroéthers et leurs mélanges

Mention particulière est faite d'un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'arsenic, le 15 cobalt, le titane, le cadmium, l'antimoine, le mercure, le zinc, le séléniium, l'aluminium, le bismuth, et leurs mélanges.

Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'agent de chloration est issu au moins partiellement d'un procédé de fabrication de chlorure d'allyle et/ou d'un procédé de fabrication de chlorométhanes et/ou d'un 20 procédé de chlorinolyse et/ou d'un procédé d'oxydation de composés chlorés à une température supérieure ou égale à 800 °C.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé de production selon l'invention, le chlorure d'hydrogène est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et ne comprend pas de chlorure d'hydrogène gazeux.

25 Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée dans un réacteur tel que décrit dans la demande

WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 6, lignes 3 à 23.

30 Mention est particulièrement faite d'une installation réalisée en, ou recouverte de, matériaux résistants dans les conditions de la réaction aux agents de chloration, en particulier au chlorure d'hydrogène. Mention est plus particulièrement faite d'une installation réalisée en acier émaillé ou en tantale.

35 Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration,

peut être effectuée dans des équipements, réalisés en ou recouverts de, matériaux résistant aux agents de chloration, tels que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans des équipements résistant à la corrosion » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant une étape dans laquelle on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration contenant du chlorure d'hydrogène et au moins une autre étape effectuée dans un équipement, réalisé en ou recouvert de, matériaux résistant à l'agent de chloration, dans les conditions de réalisation de cette étape. Mention est plus particulièrement faite de matériaux métalliques tels que l'acier émaillé, l'or et le tantale et de matériaux non-métalliques tels que le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le poly(fluorure-de-vinylidène), le polytétrafluoroéthylène, les perfluoro alcoxyalcanes et le poly(perfluoropropylvinyléther), les polysulfones et les polysulfures, le graphite et le graphite imprégné.

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration, peut être effectuée en présence d'un catalyseur tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 6, ligne 28, à la page 8, ligne 5.

Mention est particulièrement faite d'un catalyseur basé sur un acide carboxylique ou sur un dérivé d'acide carboxylique ayant un point d'ébullition atmosphérique supérieur ou égal à 200 °C, en particulier l'acide adipique et les dérivés de l'acide adipique.

Dans le procédé de production d'une chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée à une concentration en catalyseur, une température, à une pression et pour des temps de séjour tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 6 à la page 10, ligne 10.

Mention est particulièrement faite d'une température d'au moins 20 °C et d'au plus 160 °C, d'une pression d'au moins 0.3 bar et d'au plus, 100 bar, et d'un temps de séjour d'au moins 1 h et d'au plus 50 h.

- 12 -

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, la réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant tel que décrit dans la demande

5 WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 11, lignes 12 à 36.

Mention est particulièrement faite d'un solvant organique tel qu'un solvant organique chloré, un alcool, une cétone, un ester ou un éther, un solvant non aqueux miscible avec l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé tel que le chlroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, le 10 dioxane, le phénol, le crésol, et les mélanges de chloropropanediol et de dichloropropanol, ou des produits lourds de la réaction tels que les oligomères de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé au moins partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Dans le procédé de production de chlorhydrine selon l'invention, la 15 réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans une phase 20 liquide » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange 25 d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration, en présence d'une phase liquide comprenant des composés lourds autres que l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dont la température d'ébullition sous une pression de 1 bar absolu est d'au moins 15 °C supérieure à la température d'ébullition de la chlorhydrine sous une pression de 1 bar absolu.

Dans le procédé de production de la chlorhydrine selon l'invention, la 30 réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou le mélange d'entre eux, et l'agent de chloration est effectuée dans un milieu réactionnel liquide. Le milieu réactionnel liquide peut être mono- ou multiphasique.

- 13 -

Le milieu réactionnel liquide est constitué par l'ensemble des composés solides dissous ou dispersés, liquides dissous ou dispersés et gazeux dissous ou dispersés, à la température de la réaction.

Le milieu réactionnel comprend les réactifs, le catalyseur, le solvant, les 5 impuretés présentes dans les réactifs, dans le solvant et dans le catalyseur, les intermédiaires de réaction, les produits et les sous-produits de la réaction.

Par réactifs, on entend désigner l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et l'agent de chloration.

10 Parmi les impuretés présentes dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, on peut citer les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras avec l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

15 Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, on peut citer parmi les impuretés du glycérol les acides carboxyliques, les sels d'acides carboxyliques, les esters d'acide gras tels que les mono-, les di- et les triglycérides, les esters d'acides gras avec les alcools utilisés lors de la trans-estérification, les sels inorganiques tels que les chlorures et les sulfates alcalins ou alcalino-terreux.

20 Parmi les intermédiaires réactionnels on peut citer les monochlorhydrines de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et leurs esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et les esters des polychlorhydrines.

25 Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, on peut citer parmi les intermédiaires réactionnels, la monochlorhydrine de glycérol et ses esters et/ou polyesters, les esters et/ou polyesters de glycérol et les esters de dichloropropanol.

30 L'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut donc être selon le cas, un réactif, une impureté de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un intermédiaire réactionnel.

35 Par produits de la réaction, on entend désigner la chlorhydrine et l'eau. L'eau peut être l'eau formée dans la réaction de chloration et/ou de l'eau introduite dans le procédé, par exemple via l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou l'agent de chloration, tel que décrit dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, à la page 2, lignes 22 à 28, à la page 3, lignes 20 à 25, à la page 5, lignes 7 à 31 et à la page 12, lignes 14 à 19.

- 14 -

Parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Lorsque l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est le glycérol, parmi les sous-produits, on peut citer par exemple, les oligomères du glycérol 5 partiellement chlorés et/ou estérifiés.

Les intermédiaires réactionnels et les sous-produits peuvent être formés dans les différentes étapes du procédé comme par exemple, au cours de l'étape de production de la chlorhydrine et au cours des étapes de séparation de la chlorhydrine.

10 Le milieu réactionnel liquide peut ainsi contenir l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'agent de chloration dissous ou dispersé sous forme de bulles, le catalyseur, le solvant, les impuretés présentes dans les réactifs, le solvant et le catalyseur, comme des sels dissous ou solides par exemple, les intermédiaires réactionnels, les produits et les sous-produits de la réaction.

15 Le procédé de fabrication de la chlorhydrine selon l'invention est un procédé continu. Un procédé continu présente généralement une période de fonctionnement, appelée phase transitoire au cours de laquelle, les concentrations des constituants de milieu réactionnel évoluent au cours du temps puis une période de fonctionnement, appelée état stationnaire, au cours de laquelle les 20 concentrations des constituants de milieu réactionnel n'évoluent quasiment plus au cours du temps.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, le milieu réactionnel liquide présente une composition à l'état stationnaire qui comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de 25 l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 % en mole et inférieure ou égale à 30 %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure à 2,0 % en mole et fréquemment supérieure ou égale à 5 % en mole. Cette somme 30 est souvent inférieure ou égale à 25 % en mole du milieu réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 15 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 10 % en mole.

La partie organique du milieu réactionnel liquide consiste en l'ensemble des composés organiques du milieu réactionnel liquide c'est-à-dire les composés 35 dont la molécule contient au moins 1 atome de carbone.

- 15 -

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, le milieu réactionnel liquide présente une composition à l'état stationnaire qui comprend de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de chlorhydrine est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure ou égale à 98 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure ou égale à 15 % en mole et fréquemment supérieure ou égale à 25 % en mole. 5 Cette somme de ces teneurs moyennes est souvent inférieure ou égale à 80 % en mole, fréquemment inférieure ou égale à 75 % en mole, en particulier inférieure ou égale à 65 % en mole et plus spécifiquement inférieure ou égale à 55 % en mole. 10

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, le milieu réactionnel présente une composition à l'état stationnaire qui contient des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters 15 des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure ou égale à 20 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure ou égale à 1 % en mole et en particulier 20 supérieure ou égale à 5 % en mole. Cette somme est souvent inférieure ou égale à 15 % en mole du milieu réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 10 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 8 % en mole.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, la chlorhydrine peut être un mélange de monochlorhydrine et de dichlorhydrine. 25 La chlorhydrine est de préférence un mélange de monochloropropanediol et de dichloropropanol.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est un mélange de mono- et de dichlorhydrine, la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la 30 monochlorhydrine et des esters de monochlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de monochlorhydrine est supérieure ou égale à 11 mol % et inférieure ou égale à 85 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide. Cette somme est fréquemment supérieure ou égale à 15 % en mole et en particulier supérieure ou égale à 25 % 35 en mole. Cette somme est souvent inférieure ou égale à 75 % en mole du milieu

réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 60 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 45 % en mole.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est un mélange de mono- et de dichlorhydrine, la 5 composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la dichlorhydrine et des esters de dichlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de dichlorhydrine est supérieure ou égale à 0,5 % mol et inférieure ou égale à 79 %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du 10 milieu réactionnel liquide. Cette somme est souvent supérieure ou égale à 1 % en mole de dichlorhydrine et de ses esters, et fréquemment supérieure ou égale à 5 % en mole. Cette somme est souvent inférieure ou égale à 55 % en mole du milieu réactionnel liquide, fréquemment inférieure ou égale à 45 % en mole et en particulier inférieure ou égale à 35 % en mole.

Dans le procédé continu de production de chlorhydrine selon l'invention, 15 les esters peuvent provenir de la réaction entre la chlorhydrine, le glycérol, les oligomères chlorés de l'hydrocarbure poly hydroxylé et l'acide organique au cours de l'étape de production de la chlorhydrine. L'acide organique est tel que défini ci-dessus.

L'invention concerne également une composition liquide comprenant une 20 chlorhydrine, des esters de chlorhydrine, un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dans lequel :

- 25 (a) la somme des teneurs de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol % de la composition liquide
- 30 (b) la somme des teneurs de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine, exprimée en mole de chlorhydrine dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure à 98 mol % de la composition liquide
- (c) la somme des teneurs des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique

poly hydroxylé dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure à 20 mol % de la composition liquide.

L'invention concerne également une composition comprenant du 5 1,3-dichloropropane-2-ol et du 2,3-dichloropropane-1-ol et présentant une teneur totale en 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la partie organique, supérieure ou égale à 800 g/kg.

La partie organique est définie comme ci-dessus.

Cette composition liquide peut contenir de l'eau et du chlorure 10 d'hydrogène.

Dans le procédé selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 12, ligne 1, à la page 16, ligne 35 et à la page 18, lignes 6 à 13. Ces autres composés 15 sont ceux mentionnés ci-dessus et comprennent les réactifs non consommés, les impuretés présentes dans les réactifs, le catalyseur, le solvant, les intermédiaires réactionnels, l'eau et les sous produits de la réaction.

Mention particulière est faite d'une séparation par distillation azéotropique 20 d'un mélange eau/chlorhydrine/agent de chloration dans des conditions minimisant les pertes en agent de chloration suivie d'une séparation de la chlorhydrine par décantation.

Dans le procédé de production d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel, peut 25 être effectuée selon des modes tels que décrits dans la demande de brevet EP 05104321.4 déposée au nom de SOLVAY SA le 20/05/2005 dont le contenu est ici incorporé par référence. Un mode de séparation comprenant au moins une opération de séparation destinée à enlever le sel de la phase liquide est particulièrement préféré.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une 30 chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un sel métallique solide ou dissous, le procédé 35 comprenant une opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de

fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, utilisé contient au moins un chlorure et/ou un sulfate de sodium et/ou potassium et dans lequel l'opération de séparation destinée à enlever une partie du sel métallique est un opération de filtration.

Mention est aussi particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec un agent de chloration dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation et (d) le taux de reflux de l'étape de distillation est contrôlé en fournissant de l'eau à ladite étape de distillation. Mention est tout particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine dans lequel (a) on soumet un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, à une réaction avec du chlorure d'hydrogène dans un milieu réactionnel, (b) on prélève en continu ou périodiquement une fraction du milieu réactionnel contenant au moins de l'eau et la chlorhydrine, (c) au moins une partie de la fraction obtenue à l'étape (b) est introduite dans une étape de distillation, dans lequel le rapport entre la concentration en chlorure d'hydrogène et la concentration en eau dans la fraction introduite dans l'étape de distillation est plus petit que le rapport de concentrations chlorure d'hydrogène/eau dans la composition binaire azéotropique chlorure d'hydrogène/eau à la température et à la pression de distillation.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA, le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure

aliphatic polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine et des esters de la chlorhydrine, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) on ajoute de l'hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a), pour qu'il réagisse à une température supérieure ou égale à 20 °C, avec les esters de la chlorhydrine de façon à former au moins partiellement des esters de l'hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé dans lequel l'hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le dichloropropanol.

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de chloration de l'hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatic poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine au départ d'un hydrocarbure aliphatic poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication de chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatic poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration dans un réacteur qui est alimenté en un ou plusieurs flux liquides contenant moins de 50 % en poids de l'hydrocarbure aliphatic poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé, ou du mélange d'entre eux, par rapport au poids de la totalité des flux liquides introduits dans le réacteur.

Mention plus particulière est faite d'un procédé comprenant les étapes suivantes : (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatic poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatic polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration de façon à obtenir au moins un milieu contenant de la chlorhydrine, de l'eau et de l'agent de chloration, (b) on prélève au moins une fraction du milieu formé à l'étape (a) et (c) on soumet la fraction prélevée à l'étape (b) à une opération de distillation et/ou de stripping dans laquelle on ajoute de l'hydrocarbure aliphatic poly hydroxylé de façon à séparer de la fraction prélevée à l'étape (b) un mélange contenant de l'eau et de la

- 20 -

chlorhydrine présentant une teneur réduite en agent de chloration comparée à celle de la fraction prélevée à l'étape (b).

Dans le procédé de fabrication d'une chlorhydrine selon l'invention, la séparation de la chlorhydrine et des autres composés du milieu réactionnel de 5 chloration de l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou du mélange d'entre eux, peut être effectuée selon les modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de conversion d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés en chlorhydrines » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande et dont 10 les contenus sont ici incorporés par référence. Mention particulière est faite d'un procédé de préparation d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes :

- (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec 15 un agent de chloration de façon à obtenir un mélange contenant de la chlorhydrine, des esters de chlorhydrine et de l'eau
- (b) On soumet au moins une fraction du mélange obtenu à l'étape (a) à un traitement de distillation et/ou de stripping de façon à obtenir une partie concentrée en eau, en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine.
- (c) On soumet au moins une fraction de la partie obtenue à l'étape (b) à une 20 opération de séparation en présence d'au moins un additif de façon à obtenir une portion concentrée en chlorhydrine et en esters de chlorhydrine et qui contient moins de 40 % en poids d'eau.

L'opération de séparation est plus particulièrement une décantation.

Dans le procédé de production de la chlorhydrine selon l'invention, la 25 séparation et le traitement des autres composés du milieu réactionnel peuvent être effectués selon des modes tels que décrits dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'une chlorhydrine par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande. Un traitement préféré consiste à soumettre une fraction des 30 sous-produits de la réaction à une oxydation à haute température.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine comprenant les étapes suivantes (a) on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, dont la teneur en métaux alcalins et/ou 35 alcalino-terreux est inférieure ou égale à 5 g/kg, un agent oxydant et un acide organique de façon à obtenir un mélange contenant au moins de la chlorhydrine

et des sous-produits, (b) on soumet au moins une partie du mélange obtenu à l'étape (a) à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a) et (c) au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) consiste en une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C. Mention plus particulière est faite d'un procédé dans lequel dans l'étape ultérieure, on prélève une partie du mélange obtenu à l'étape (a) et on soumet cette partie à une oxydation à une température supérieure ou égale à 800 °C, pendant le prélèvement. Mention particulière est aussi faite d'un procédé dans lequel le traitement de l'étape (b) est une opération de séparation choisie parmi les opérations de décantation, de 5 filtration, de centrifugation, d'extraction, de lavage, d'évaporation, de stripping, de distillation, d'adsorption ou les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

10

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le monochloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2-ol et de 15 2-chloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des 20 composés provenant des procédés de fabrication du chloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2-ol et 25 2-chloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le monochloroéthanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant l'isomère 2-chloroéthanol. Ce mélange contient 30 généralement plus de 1 % en poids de l'isomère, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids de l'isomère, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du 35 chloroéthanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le monochloropropanediol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1-chloropropane-2,3-diol et de 2-chloropropane-1,3-diol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en 5 poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères, de préférence moins de 95 % en poids et tout particulièrement moins de 90 % en poids. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du 10 chloropropanediol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1-chloropropane-2,3-diol et 2-chloropropane-1,3-diol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, de préférence supérieur ou égal 0,4. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de 15 préférence inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, celui-ci est généralement obtenu sous la forme d'un mélange de composés comprenant les isomères de 1,3-dichloropropane-2-ol et de 2,3-dichloropropane-1-ol. Ce mélange contient généralement plus de 1 % en 20 poids des deux isomères, de préférence plus de 5 % en poids et de manière particulière plus de 50 %. Le mélange contient usuellement moins de 99,9 % en poids des deux isomères. Les autres constituants du mélange peuvent être des composés provenant des procédés de fabrication du dichloropropanol, tels que des réactifs résiduels, des sous-produits de réaction, des solvants et notamment 25 de l'eau.

Le rapport massique entre les isomères 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est usuellement supérieur ou égal à 0,01, souvent, supérieur ou égal 0,4, fréquemment supérieur ou égal à 1,5, de préférence supérieur à ou égal à 3,0, de manière plus préférée supérieur ou égal à 7,0 et de 30 manière tout particulièrement préférée supérieur ou égal à 20,0. Ce rapport est usuellement inférieur ou égal à 99 et de préférence inférieur ou égal à 25.

L'invention concerne également une composition comprenant du 1,3-dichloropropane-2-ol et du 2,3-dichloropropane-1-ol et d'autres composés organiques et présentant une teneur totale en 1,3-dichloropropane-2-ol et 35 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la teneur totale en composés organiques supérieure ou égale à 800 g/kg. Cette teneur est souvent supérieure ou égale à

- 23 -

850 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 900 g/kg, en particulier supérieure ou égale à 950 g/kg, spécifiquement supérieure ou égale à 975 g/kg et de façon toute particulière supérieure ou égale à 985 g/kg. Cette composition peut également contenir de l'eau et du chlorure d'hydrogène.

5 La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut contenir une teneur élevée en cétones halogénées, en particulier en chloroacétone, comme décrit dans la demande de brevet FR 05.05120 du 20/05/2005 déposée au nom de la demanderesse, et dont le contenu est ici incorporé par référence. La teneur en céto 10 ne halogénée peut être réduite en soumettant la chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention à une distillation azéotropique en présence d'eau ou en soumettant la chlorhydrine à un traitement de déshydrochloration comme décrit dans cette demande, de la page 4, ligne 1, à la page 6, ligne 35.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel des cétones halogénées sont formées comme sous-produits et qui 15 comprend au moins un traitement d'élimination d'au moins une partie des cétones halogénées formées. Mention est plus particulièrement faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration d'une chlorhydrine dont au moins une fraction est fabriquée par chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly 20 hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux, d'un traitement de déshydrochloration et d'un traitement par distillation azéotropique d'un mélange eau-cétone halogénée destinés à éliminer au moins une partie des cétones halogénées formées et d'un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel la céto 25 nne halogénée formée est la chloroacétone.

25 La chlorhydrine obtenue dans le procédé selon l'invention peut être soumise à une réaction de déshydrochloration pour produire un époxyde comme décrit dans les demandes de brevet WO 2005/054167 et FR 05.05120 déposées au nom de SOLVAY SA.

L'expression « époxyde » est utilisée ici pour décrire un composé 30 comportant au moins un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Généralement les atomes de carbone de la liaison carbone-carbone sont adjacents et le composé peut contenir d'autres atomes que des atomes de carbone et d'oxygène, tels que des atomes d'hydrogène et des halogènes. Les époxydes préférés sont l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycitol, 35 l'épichlorhydrine et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 24 -

La déshydrochloration de la chlorhydrine peut être effectuée comme décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et d'un agent de chloration » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde dans lequel on soumet un milieu réactionnel résultant de la réaction entre un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, et un agent de chloration, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel, à une réaction chimique ultérieure sans traitement intermédiaire.

Mention est également faite de fabrication d'un époxyde comprenant les étapes suivantes :

- (a) On fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique de façon à former de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dans un milieu réactionnel contenant de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de l'eau, l'agent de chloration et l'acide organique, le milieu réactionnel contenant au moins 10 g de chlorhydrine par kg de milieu réactionnel
- (b) On soumet au moins une fraction du milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), fraction qui a la même composition que le milieu réactionnel obtenu à l'étape (a), à un ou plusieurs traitements dans des étapes ultérieures à l'étape (a)
- (c) On ajoute un composé basique à au moins une des étapes ultérieures à l'étape (a) pour qu'il réagisse au moins partiellement avec la chlorhydrine, les esters de chlorhydrine, l'agent de chloration et l'acide organique de façon à former de l'époxyde et des sels.

Le procédé de production de la chlorhydrine selon l'invention peut être intégré dans un schéma global de fabrication d'un époxyde tel que décrit dans la demande intitulée « Procédé de fabrication d'un époxyde au départ d'une chlorhydrine » déposée au nom de SOLVAY SA le même jour que la présente demande, et dont le contenu est ici incorporé par référence.

Mention particulière est faite d'un procédé de fabrication d'un époxyde comprenant au moins une étape de purification de l'époxyde formé, l'époxyde

étant au moins en partie fabriqué par un procédé de déshydrochloration d'une chlorhydrine, celle-ci étant au moins en partie fabriquée par un procédé de chloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre eux.

5 Dans le procédé selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est de préférence le glycérol et la chlorhydrine est de préférence le dichloropropanol.

Lorsque la chlorhydrine est le dichloropropanol, le procédé selon l'invention peut être suivi d'une fabrication d'épichlorhydrine par 10 déshydrochloration de dichloropropanol et l'épichlorhydrine peut entrer dans la fabrication de résines époxy.

L'exemple ci-après entend illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple unique

15 L'exemple selon l'invention a été réalisé dans une installation schématisée dans la figure 1. Un réacteur équipé d'un dispositif d'agitation (4) a été alimenté en continu par un flux de 20 kg/h de glycérine (1) et par un flux de 47,2 kg/h d'acide chlorhydrique concentré à 33% (2). L'acide adipique servant de catalyseur est introduit dans le réacteur par la ligne (3). Le réacteur a fonctionné à la température de 125°C et à pression atmosphérique avec un volume de 20 liquide réactionnel de 625 L. Une colonne de distillation (6) a été alimentée via la ligne (5) avec des vapeurs produites dans le réacteur (4). Un flux a été soutiré de la colonne (6) via la ligne (7) et a été introduit dans un condenseur (8). Le flux issu du condenseur (8) a été introduit via la ligne (9) dans un décanteur (10) dans lequel on a séparé des phases aqueuses et organiques. Une fraction de la 25 phase aqueuse séparée a été recyclée via la ligne (11) au sommet de la colonne (6) pour maintenir un reflux suffisant pour la séparation. Les composés moins volatils ont été condensés dans la colonne et ont été recyclés au réacteur (4) via la ligne (12). La production de dichloropropanol a consisté en une phase aqueuse saturée en dichloropropanol soutirée par la ligne (13) et une 30 phase organique saturée en eau soutirée par la ligne (14). La production globale de dichloropropanol qui contient un peu de chlorure d'hydrogène a affiché une pureté organique de 99,6% en poids.

Une fraction du mélange réactionnel a été régulièrement soutirée par la ligne (15) de manière à garder un volume de liquide constant dans le réacteur (4). 35 La teneur stationnaire globale en catalyseur a été de 1,87 mol de fonctions acide faible et ester associées à l'acide adipique par kg de mélange réactionnel.

- 26 -

La partie organique des constituants du mélange réactionnel comprend 35,5 mol% de dichloropanols et de leurs esters, 48,5 mol% de monochloropropanediols et de leurs esters, 5,5 mol% de glycérol et ses esters, 9,1 mol% de diglycérols et de diglycérols chlorés et 1,4 mol% d'acide

REVENDEICATIONS

- 1 Procédé continu de production de chlorhydrine dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration et un acide organique dans un milieu réactionnel liquide dont la composition à l'état stationnaire comprend de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.
- 2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de chlorhydrine est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure ou égale à 98 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.
- 3 Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé dont la somme des teneurs exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure ou égale à 20 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide..
- 4 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la chlorhydrine est un mélange de mono- et de dichlorhydrine.
- 5 Procédé selon la revendication 4 dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la monochlorhydrine et d'esters de monochlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de monochlorhydrine est supérieure ou égale à 11 mol % et inférieure ou égale à 85 mol %, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.
- 6 Procédé selon la revendication 4 ou 5 dans lequel la composition du milieu réactionnel liquide à l'état stationnaire contient de la dichlorhydrine et

d'esters de dichlorhydrine dont la somme des teneurs exprimée en mole de dichlorhydrine est supérieure ou égale à 0,5 % mol et inférieure ou égale à 79 % en mole, le pourcentage étant rapporté à la partie organique du milieu réactionnel liquide.

5 7 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou le mélange d'entre eux, est obtenu au départ de matières premières renouvelables.

10 8 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel l'agent de chloration est une combinaison de chlorure d'hydrogène gazeux et d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, ou une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.

15 9 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel l'acide organique est une impureté contenue dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou le mélange d'entre eux.

10 10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel l'acide organique est utilisé comme catalyseur de la réaction de chloration.

20 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 10 dans lequel les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, de la chlorhydrine et des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé résultent de réactions entre l'acide organique et l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, la chlorhydrine et les oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

25 12 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le chloropropanediol, le glycérol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

30 13 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

- 29 -

14 Procédé selon la revendication 12 ou 13 dans lequel l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé est le glycérol et la chlorhydrine est le chloropropanediol et/ou le dichloropropanol.

15 Procédé selon la revendication 14 suivi d'une fabrication
5 d'épichlorhydrine par déshydrochloration de dichloropropanol

16 Procédé selon la revendication 15 dans lequel l'épichlorhydrine entre dans la fabrication de résines époxy.

17 Composition liquide comprenant une chlorhydrine, des esters de chlorhydrine, un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et dans lequel :

(a) la somme des teneurs de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure à 1,1 mol % et inférieure ou égale à 30 mol %

(b) la somme des teneurs de la chlorhydrine et des esters de chlorhydrine, exprimée en mole de chlorhydrine, dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 10 mol % et inférieure à 98 mol %

(c) La somme des teneurs des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et des esters des oligomères chlorés de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, exprimée en mole d'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, dans la partie organique de la composition liquide, est supérieure ou égale à 0,1 mol % et inférieure à 20 mol %.

18 Composition comprenant du 1,3-dichloropropane-2-ol et du 2,3-dichloropropane-1-ol et présentant une teneur totale en 1,3-dichloropropane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la partie organique, supérieure ou égale à 800 g/kg.

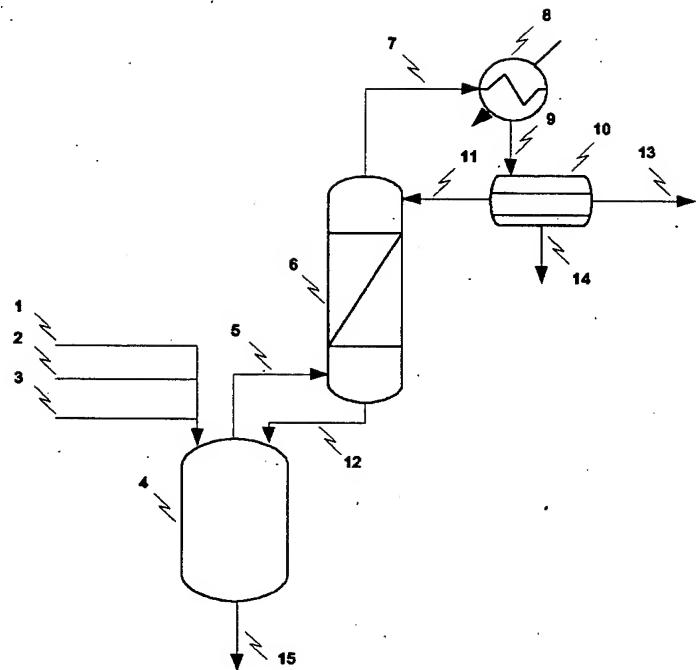
- 30 -

19 Composition selon la revendication 18 comprenant de l'eau et du chlorure d'hydrogène.

20 Composition selon la revendication 18 ou 19 dans laquelle la teneur en 2,3-dichloropropane-1-ol rapportée à la somme des teneurs en 1,3-dichloro-

5 propane-2-ol et 2,3-dichloropropane-1-ol est inférieure ou égale à 20 % en poids.

1/1

Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C29/62 C07C31/36 C07C69/62
 ADD. C07C31/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 June 2005 (2005-06-16). cited in the application page 26 – page 27; examples 3-11 page 28; tables -----	1-20
A	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, right-hand column, paragraphs 3,4 ----- -/-	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 August 2006

Date of mailing of the international search report

21/08/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062463

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 January 1939 (1939-01-24) page 2; examples 4,5 -----	1-20
A	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 March 2005 (2005-03-10) cited in the application the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No	
PCT/EP2006/062463	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2005054167	A	16-06-2005	CA EP	2546683 A1 1687248 A1	16-06-2005 09-08-2006	
US 2144612	A	24-01-1939	NONE			
WO 2005021476	A	10-03-2005	CA CZ EP	2537131 A1 20032346 A3 1663924 A1	10-03-2005 13-04-2005 07-06-2006	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/EP2006/062463

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C29/62 C07C31/36 C07C69/62 ADD. C07C31/42		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C C07D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X, P	WO 2005/054167 A (SOLVAY ; KRAFFT, PHILIPPE; GILBEAU, PATRICK; GOSSELIN, BENOIT; CLAESSE) 16 juin 2005 (2005-06-16) cité dans la demande page 26 - page 27; exemples 3-11 page 28; tableaux	1-20
A	GIBSON G P: "THE PREPARATION, PROPERTIES AND USES OF GLYCEROL DERIVATIVES. Part III. THE CHLOROHYDRINS" CHEMISTRY AND INDUSTRY, CHEMICAL SOCIETY, LECHWORTH, GB, 1931, pages 949-975, XP009042263 ISSN: 0009-3068 page 972, colonne de droite, alinéas 3,4	1-20
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<ul style="list-style-type: none"> * Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (tel qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets 		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
9 août 2006	21/08/2006	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Bedel, C	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2006/062463

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2 144 612 A (LYMAN HEINDEL ROY ET AL) 24 janvier 1939 (1939-01-24) page 2; exemples 4,5 -----	1-20
A	WO 2005/021476 A (SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU, AKCIOVA SPOLECNOST; KUBICEK, PAVE) 10 mars 2005 (2005-03-10) cité dans la demande le document en entier -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/EP2006/062463

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 2005054167	A 16-06-2005	CA EP	2546683 A1 1687248 A1	16-06-2005 09-08-2006
US 2144612	A 24-01-1939		AUCUN	
WO 2005021476	A 10-03-2005	CA CZ EP	2537131 A1 20032346 A3 1663924 A1	10-03-2005 13-04-2005 07-06-2006